

Doc. 1-1 on ss 1 from WPIL using MAX

©Derwent Information

# Novel aqueous pearl lustre concentrate giving high gloss in small amounts - contains emulsifier, poly:ol and an ester of fatty alcohol with polybasic optionally hydroxy-containing carboxylic acid

**Patent Number : DE19621681**

*International patents classification : C11D-003/42 A61K-007/00 A61K-007/04 A61K-007/06 A61K-007/075 C11C-003/08 C11D-001/94 A61K-007/50 C11C-001/825 C11D-001/83*

**• Abstract :**

DE19621681 A A novel aqueous pearl lustre concentrate comprises (by wt., based on the non-aqueous content): (A) 1-99.9% ester of a polybasic, optionally OH-substituted carboxylic acid and a 6-22 C fatty alcohol; (B) 0.1-90% anionic, nonionic, cationic, ampholytic and/or zwitterionic emulsifier; and (C) 0-40% polyol. Claimed production is by mixing water with a mixture of (A), (B) and (C) at 1-30 deg. C above its melting point and then cooling to room temperature.

USE - Claimed use is in production of surface-active preparations. Cloudy aqueous preparations of water-soluble surfactants are obtained by stirring-in 0.5-40 wt.% of the clear, aqueous concentrate at 0-40 deg. C.

ADVANTAGE - Unlike presently-used acylated polyglycols the new materials contain no ethylene oxide units and can be used in small amounts to give high gloss. Further, they can be used with silicones (e.g. in cosmetics) without adverse effect on stability and are easily handled and are biodegradable. (Dwg.0/0)

**• Publication data :**

Patent Family : DE19621681 A1 19971204 DW1998-03 C11D-001/94 8p \* AP: 1996DE-1021681 19960530  
WO9746209 A1 19971211 DW1998-04 A61K-007/06 Ger 18p  
AP: 1997WO-EP02617 19970522 DSNW: AU CA CN JP KR NZ  
US DSRW: AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL  
PT SE  
AU9729597 A 19980105 DW1998-21 A61K-007/06 FD: Based  
on WO9746209 AP: 1997AU-0029597 19970522  
EP-910328 A1 19990428 DW1999-21 A61K-007/06 Ger FD:  
Based on WO9746209 AP: 1997EP-0923976 19970522; 1997WO-  
EP02617 19970522 DSR: DE ES FR GB IT NL  
DE19621681 C2 19990624 DW1999-29 C11D-001/94 AP:  
1996DE-1021681 19960530  
CN1219865 A 19990616 DW1999-42 A61K-007/06 AP:  
1997CN-0194997 19970522  
NZ-333073 A 20000128 DW2000-15 A61K-007/04 FD: Based  
on WO9746209 AP: 1997NZ-0333073 19970522; 1997WO-  
EP02617 19970522  
AU-722400 B 20000803 DW2000-42 A61K-007/06 FD:  
Previous Publ. AU9729597; Based on WO9746209 AP: 1997AU-  
0029597 19970522  
JP2000514410 W 20001031 DW2000-59 A61K-007/075 21p FD:  
Based on WO9746209 AP: 1997WO-EP02617 19970522; 1998JP-  
0500153 19970522  
KR2000016129 A 20000325 DW2001-04 A61K-007/00 FD: Based  
on WO9746209 AP: 1997WO-EP02617 19970522; 1998KR-  
0709696 19981128  
US6235702 B1 20010522 DW2001-30 C11C-003/08 FD:  
Based on WO9746209 AP: 1997WO-EP02617 19970522; 1999US-  
0194410 19990331  
Priority n° : 1996DE-1021681 19960530  
Covered countries : 24  
Publications count : 11

**• Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (HENK ) HENKEL KGAA  
Inventor(s) : ANSMANN A; KAWA R; PODUBRIN S;  
WESTFECHTEL A

**• Accession codes :**

Accession N° : 1998-019801 [03]  
Sec. Acc. n° CPI : C1998-007553

**• Derwent codes :**

Manual code : CPI: A06-A00E3 A10-  
E08A A12-V04 D08-B13 E10-C02F E10-  
C04F E10-E04G E10-E04K  
Derwent Classes : A25 A96 D21 E19

**• Update codes :**

Basic update code : 1998-03  
Equiv. update code : 1998-04; 1998-21;  
1999-21; 1999-29; 1999-42; 2000-15; 2000-  
42; 2000-59; 2001-04; 2001-30



⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift  
⑩ DE 196 21 681 A 1

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 11 D 1/94**  
C 11 D 1/83  
A 61 K 7/075  
A 61 K 7/50  
// C07C 69/675,  
69/40,31/18,43/10,  
43/13,C07H 15/04,  
C07C 229/00

②① Aktenzeichen: 196 21 681.8  
②② Anmeldetag: 30. 5. 96  
④③ Offenlegungstag: 4. 12. 97

DE 196 21 681 A 1

⑦① Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:  
Ansmann, Achim, Dr., 40699 Erkrath, DE; Kawa, Rolf,  
40789 Monheim, DE; Podubrin, Stefan, Dr., 45481  
Mülheim, DE; Westfechtel, Alfred, Dr., 40724 Hilden,  
DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:  
DE 32 12 420 A1  
Pat. Abstr. Jap. C-117, Aug.3, (1982) Vol.6/No.143zu  
JP 57-67510 A;  
Pat. Abstr. Jap. C-594, May 11, (1989) Vol.13/ No.199  
zu JP 1-22336 A;

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Wäßrige Perlglanzkonzentrate

⑤⑦ Es werden neue wäßrige Perlglanzkonzentrate vorgeschla-  
gen, enthaltend - bezogen auf den nichtwäßrigen Anteil -  
(a) 1 bis 99,1 Gew.-% Ester von mehrwertigen, gegebenen-  
falls hydroxyfunktionalisierten Carbonsäuren mit Fettalkoho-  
len mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen,  
(b) 0,1 bis 90 Gew.-% anionische, nichtionische, kationische,  
ampholytische und/oder zwitterionische Emulgatoren sowie  
(c) 0 bis 40 Gew.-% Polyole,  
mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben zu 100  
Gew.-% ergänzen.

DE 196 21 681 A 1

## Beschreibung

## Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft wäßrige Perlglanzkonzentrate mit einem Gehalt an Estern mehrwertiger Carbonsäuren bzw. Hydroxycarbonsäuren, Emulgator n und gegebenenfalls Polyolen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, ein weiteres Verfahren zur Herstellung von perlglänzend n oberflächenaktiven Zubereitungen unter Verwendung der Konzentrate sowie die Verwendung von Estern mehrwertiger Carbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren als Perlglanzwachse.

## Stand der Technik

Der weich schimmernde Glanz von Perlen hat auf den Menschen schon seit Jahrtausenden eine besondere Faszination ausgeübt. Es ist daher kein Wunder, daß die Hersteller von kosmetischen Zubereitungen versuchen, ihren Produkten ein attraktives, wertvolles und gehaltvolles Erscheinungsbild zu verleihen. Der erste seit dem Mittelalter in der Kosmetik eingesetzte Perlglanz war eine perlglänzende Paste aus natürlichen Fischschuppen. Zu Anfang dieses Jahrhunderts entdeckte man, daß Wismutoxidchloride ebenfalls in der Lage sind, Perlglanz zu erzeugen. Für die moderne Kosmetik sind hingegen Perlglanzwachse, insbesondere vom Typ der Glycolmono- und -difettsäureester von Bedeutung, die überwiegend zur Erzeugung von Perlglanz in Haarshampoos und Duschgelen eingesetzt werden. Eine Übersicht zu modernen, perlglänzenden Formulierungen findet sich von A. Ansmann und R. Kawa in Parf. Kosm. 75, 578 (1994).

Der Stand der Technik kennt eine Vielzahl von Formulierungen, die oberflächenaktiven Mitteln den gewünschten Perlglanz verleihen. So sind beispielsweise aus den beiden Deutschen Patentanmeldungen DE-A1 38 43 572 und DE-A1 41 03 551 (Henkel) Perlglanzkonzentrate in Form fließfähiger wäßriger Dispersionen bekannt, die 15 bis 40 Gew.-% perlglänzender Komponenten, 5 bis 55 Gew.-% Emulgatoren und 0,1 bis 5 bzw. 15 bis 40 Gew.-% Polyole enthalten. Bei den Perlglanzwachsen handelt es sich um acylierte Polyalkylenglycole, Monoalkanolamide, lineare, gesättigte Fettsäuren oder Ketosulfone. In den beiden Europäischen Patentschriften EP-B1 0 181 773 und EP-B1 0 285 389 (Procter & Gamble) werden Shampooszusammensetzungen vorgeschlagen, die Tenside, nicht-flüchtige Silicone und Perlglanzwachse enthalten. Gegenstand der Europäischen Patentanmeldung EP-A2 0 205 922 (Henkel) sind fließfähige Perlglanzkonzentrate, die 5 bis 15 Gew.-% acylierte Polyglycole, 1 bis 6 Gew.-% Fettsäuremonoethanolamide und 1 bis 5 Gew.-% nichtionische Emulgatoren enthalten. Gemäß der Lehre der Europäischen Patentschrift EP-B1 0 569 843 (Hoechst) lassen sich nichtionische, fließfähige Perlglanzdispersionen auch erhalten, indem man Mischungen von 5 bis 30 Gew.-% acylierten Polyglycolen und 0,1 bis 20 Gew.-% ausgewählten nichtionischen Tensiden herstellt. Aus der Europäischen Patentanmeldung EP-A2 0 581 193 (Hoechst) sind ferner fließfähige, konservierungsmittelfreie Perlglanzdispersionen bekannt, die acylierte Polyglycolether, Betaine, Aniontenside und Glycerin enthalten. Schließlich wird in der Europäischen Patentanmeldung EP-A1 0 684 302 (Th. Goldschmidt) die Verwendung von Polyglycerinestern als Kristallisationshilfsmittel für die Herstellung von Perlglanzkonzentraten vorgeschlagen.

Trotz der Vielzahl von Mitteln besteht im Markt ein ständiges Bedürfnis nach neuen Perlglanzwachsen, die beispielsweise im Gegensatz zu acylierten Polyglycolen keine Ethylenoxideinheiten aufweisen und sich gegenüber den Produkten des Stands der Technik auch bei verminderter Einsatzmenge durch einen brillanten Glanz auszeichnen, die die Mitverwendung kritischer Inhaltsstoffe wie beispielsweise von Siliconen zulassen, ohne daß die Stabilität der Formulierungen beeinträchtigt wird, gleichzeitig über Estergruppen verfügen, damit eine ausreichende biologische Abbaubarkeit gewährleistet ist und die insbesondere in konzentrierter Form noch leicht beweglich und damit handhabbar sind. Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat somit darin bestanden, neue Perlglanzkonzentrate mit dem geschilderten komplexen Anforderungsprofil zur Verfügung zu stellen.

## Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind wäßrige Perlglanzkonzentrate, enthaltend — bezogen auf den nichtwäßrigen Anteil —

- (a) 1 bis 99,1 Gew.-% Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxyfunktionalisierten Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,
- (b) 0,1 bis 90 Gew.-% anionische, nichtionische, kationische, ampholytische und/oder zwitterionische Emulgatoren sowie
- (c) 0 bis 40 Gew.-% Polyole,

mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben zu 100 Gew.-% ergänzen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Ester von mehrwertigen Carbon- und/oder Hydroxycarbonsäuren mit Fettalkoholen ausgezeichnete perlglänzende Eigenschaften besitzen und sich gegenüber den Produkten des Stands der Technik durch eine höhere Brillanz bei geringerer Einsatzmenge, besondere Feinteiligkeit und Lagerstabilität auszeichnen. Die Perlglanzwachse sind leicht biologisch abbaubar, in konzentrierter Form dünnflüssig und erlauben auch die Einarbeitung von problematischen Inhaltsstoffen wie beispielsweise Siliconen in kosmetische Zubereitungen.

# Mehrwertige Carbonsäure- und Hydroxycarbonsäureester

Bei den Perlglanzwachsen, die die Komponente (a) bilden, handelt es sich um bekannte Stoffe, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Üblicherweise erfolgt die Herstellung der Ester in an sich bekannter Weise durch basenkatalysierte Veresterung von Carbonsäuren und/oder Hydroxycarbonsäuren mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, 2 bis 4 Carboxyl- und 1 bis 5 Hydroxylgruppen mit den Fettalkoholen. Als Säurekomponente kommen beispielsweise Malonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Dodecandisäure, Phthalsäure, Isophthalsäure und insbesondere Bernsteinsäure sowie Äpfelsäure, Citronensäure und insbesondere Weinsäure und deren Mischungen in Betracht. Die Fettalkohole enthalten 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 und insbesondere 16 bis 18 Kohlenstoffatome in der Alkylkette. Typische Beispiele sind Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Emcylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen. Die Ester können als Voll- oder Partialester vorliegen, vorzugsweise werden Mono- und vor allem Diester der Carbon- bzw. Hydroxycarbonsäuren eingesetzt. Typische Beispiele sind Bernsteinsäuremono- und -dilaurylester, Bernsteinsäuremono- und -dicetearylester, Bernsteinsäuremono- und -distearylester, Weinsäuremono- und -dilaurylester, Weinsäuremono- und -dikokosalkylester, Weinsäuremono- und -dicetearylester, Citronensäuremono-, -di- und -trilaurylester, Citronensäuremono-, -di- und -trikokosalkylester sowie Citronensäuremono-, -di- und -triketearylester.

Die Einsatzmenge der Ester bezogen auf die Konzentrate kann 1 bis 99,9, üblicherweise 5 bis 75, vorzugsweise 10 bis 50 und insbesondere 15 bis 30 Gew.-% betragen.

## Emulgatoren

Die erfindungsgemäßen Perlglanzkonzentrate können als Emulgatoren nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen enthalten:

- (b1) Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe;
- (b2) C<sub>12/18</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;
- (b3) Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;
- (b4) Alkylmono- und -oligoglycoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und deren ethoxylierte Analoga;
- (b5) Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (b6) Polyol- und insbesondere Polyglycerinester wie z. B. Polyglycerinpolyricinoleat oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen;
- (b7) Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (b8) Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C<sub>12/22</sub>-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkohole (z. B. Sorbit) sowie Polyglucoside (z. B. Cellulose);
- (b9) Trialkylphosphate;
- (b10) Wollwachsalkohole;
- (b11) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
- (b12) Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß DE-PS 11 65 574 sowie
- (b13) Polyalkylenglycole.

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxylierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C<sub>12/18</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus DE-PS 20 24 051 als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

C<sub>8/18</sub>-Alkylmono- und oligoglycoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung als oberflächenaktive Stoffe sind beispielsweise aus US 3,839,318, US 3,707,535, US 3,547,828, DE-OS 19 43 689, DE-OS 20 36 472 und DE-A1 30 01 064 sowie EP-A 0 077 167 bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, daß sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch ligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisationsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologverteilung zugrunde liegt.

Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside

werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens ein quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, beispielsweise das Kokosacylaminopropyldimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C<sub>8/18</sub>-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO<sub>3</sub>H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C<sub>12/18</sub> Acylsarcosin. Neben den ampholytischen kommen auch quartäre Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methylquaternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze besonders bevorzugt sind.

Die erfindungsgemäßen Perlglanzkonzentrate können die Emulgatoren in Mengen von 0,1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 50 und insbesondere 10 bis 40 Gew.-% enthalten.

#### Polyole

Polyole, die im Sinne der Erfindung als Komponente (c) in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Typische Beispiele sind

- Glycerin;
- Alkylenglycole wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1.000 Dalton;
- technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- Methyolverbindungen, wie insbesondere Trimethylethan, Trimethylpropan, Trimethylbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche, mit 1 bis 8 Kohlenstoffen im Alkylrest wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Sorbit oder Mannit,
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminozucker wie beispielsweise Glucamin.

Die erfindungsgemäßen Perlglanzkonzentrate können die Polyole, vorzugsweise Glycerin, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht im Bereich von 100 bis 1.000 in Mengen von 0,1 bis 40, vorzugsweise 0,5 bis 15 und insbesondere 1 bis 5 Gew.-% enthalten.

#### Herstellverfahren

In einer bevorzugten Ausführungsform, die ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist, erfolgt die Herstellung der Perlglanzkonzentrate, indem man eine Mischung aus den Komponenten (a), (b) und (c) herstellt, auf eine Temperatur erwärmt, die 1 bis 30°C oberhalb des Schmelzpunktes der Mischung liegt, mit der erforderlichen Menge Wasser etwa der gleichen Temperatur mischt und anschließend auf Raumtemperatur abkühlt. Ferner ist es möglich, eine konzentrierte wässrige (Anion-)Tensidpaste vorzulegen, das Perlglanzwachs in der Wärme einzurühren und die Mischung anschließend mit weiterem Wasser auf die gewünschte Konzentration zu verdünnen oder das Vermischen in Gegenwart polymerer hydrophiler Verdickungsmittel, wie etwa Hydroxypropylcellulosen, Xanthan Gum oder Polymeren vom Carborner-Typ durchzuführen.

#### Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen Perlglanzkonzentrate eignen sich zur Einstellung einer Trübung in oberflächenaktiven Zubereitungen wie beispielsweise Haarshampoos oder manuellen Geschirrspülmitteln. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung getrüberter und perlglänzender flüssiger, wässriger Zubereitungen wasserlöslicher grenzflächenaktiver Stoffe, bei dem man den klaren wässrigen Zubereitungen bei 0 bis 40°C die Perlglanzkonzentrate in einer Menge von 0,5 bis 40, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-% der Zubereitung zusetzt und unter Rühren darin verteilt.

#### Tenside

Die oberflächenaktiven Zubereitungen, die in der Regel einen nicht-wässrigen Anteil im Bereich von 1 bis 50

und vorzugsweis 5 bis 35 Gew.-% aufweisen, können nichtionische, anionische, kationische und/oder amphotere bzw. amphotere Tenside enthalten, deren Anteil an den Mitteln üblicherweise bei etwa 50 bis 99 und vorzugsweise 70 bis 90 Gew.-% beträgt. Typische Beispiele für anionische Tenside sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate,  $\alpha$ -Methylestersulfonate, Sulfettsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoetherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für nichtionische Tenside sind Fettalkoholpolyglycoether, Alkylphenolpolyglycoether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycoether, Fettaminpolyglycoether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, Alk(en)yloligoglykoside, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate und Aminoxide. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoetherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für kationische Tenside sind quartäre Ammoniumverbindungen und Esterquats, insbesondere quaternierte Fettsäuretrialkanolaminester-salze. Typische Beispiele für amphotere bzw. zwitterionische Tenside sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliumbetaine und Sulfobetaine. Bei den genannten Tensiden handelt es sich ausschließlich um bekannte Verbindungen. Hinsichtlich Struktur und Herstellung dieser Stoffe sei auf einschlägige Übersichtsarbeiten beispielsweise J.Falbe (ed.), "Surfactants in Consumer Products", Springer Verlag, Berlin, 1987, S. 54—124 oder J.Falbe (ed.), "Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive", Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, S. 123—217 verwiesen. Die gleichen Tenside können auch unmittelbar zur Herstellung der Periglänzkonzentrate eingesetzt werden.

#### Hilfs- und Zusatzstoffe

Die oberflächenaktiven Zubereitungen, denen die erfindungsgemäßen Periglänzkonzentrate zugesetzt werden, können weitere Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, wie beispielsweise Ölkörper, Überfettungsmittel, Stabilisatoren, Wachse, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Kationpolymere, Siliconverbindungen, biogene Wirkstoffe, Antischuppenmittel, Filmbildner, Konservierungsmittel, Hydrotrope, Solubilisatoren, UV-Adsorber, Farb- und Duftstoffe enthalten.

Als Ölkörper kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen  $C_6$ — $C_{20}$ -Fettsäuren mit linearen  $C_6$ — $C_{20}$ -Fettalkoholen, Ester von verzweigten  $C_6$ — $C_{13}$ -Carbonsäuren mit linearen  $C_6$ — $C_{20}$ -Fettalkoholen, Ester von linearen  $C_6$ — $C_{18}$ -Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z. B. Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis  $C_6$ — $C_{10}$ -Fettsäuren, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, Guerbetcarbonate, Dialkylether und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe in Betracht.

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen. Als Konsistenzgeber kommen in erster Linie Fettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingeeengter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Geeignete kationische Polymere sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Ninylimidazol-Polymere wie z. B. Luviquat® (BASF AG, Ludwigshafen/FRG), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide wie beispielsweise Lauryldimonium hydroxypropyl hydrolyzed collagen (Lamequat® L, Grünau GmbH), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere wie z. B. Amidomethicone oder Dow Corning, Dow Corning Co./US, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethylentrimamin (Cartaetine®, Sandoz/CH), Polyaminopolyamide wie z. B. beschrieben in der FR-A 22 52 840 sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenalkylen wie z. B. Dibrombutan mit Bisdialkylaminen wie z. B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-gum wie z. B. Jaguar® CBS, Jaguar®, C-17, Jaguar® C-16 der Celanese/US, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere wie z. B. Mirapol® A-15, Mirapol AD-1, Mirapol AZ-1 der Miranol/US.

Geeignete Siliconverbindungen sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methyl-phenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Typische Beispiel für

Fette sind Glyceride, als Wachse kommen u. a. Bienenwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, z. B. Cetylstearylalkohol in Frage. Im Sinn der Erfindung können neben den Hydroxycarbonsäureestern auch weitere bekannte Perlglanzwachse wie insbesondere Mono und Difettsäureester von Polyalkylenglycolen oder Partialglyceride eingesetzt werden. Als Stabilisatoren können 5 Metallsalze von Fettsäuren wie z. B. Magnesium-, Aluminium und/ oder Zinkstearat eingesetzt werden. Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen. Als Antischuppenmittel können Climbazol, Octopirox und Zinkpyrithion eingesetzt werden. Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Chitosan, mikrokristallines Chitosan, quaternisiertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate, Kollagen, Hyaluronsäure bzw. deren Salze und ähnliche Verbindungen. Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner Hydrotrope wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, Propylenglycol oder Glucose eingesetzt werden. Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise 10 Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure. Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S. 81—106 zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% — bezogen auf die Mittel — betragen. Die Herstellung der Mittel kann durch übliche Kalt- oder Heißprozesse erfolgen; vorzugsweise 20 arbeitet man nach der Phaseninversionstemperatur-Methode.

Ein letzter Gegenstand der Erfindung betrifft schließlich die Verwendung von Estern von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierten Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen als Perlglanzwachse zur Herstellung von oberflächenaktiven Zubereitungen.

#### Beispiele

Die erfindungsgemäßen Perlglanzkonzentrate R1 bis R6 sowie die Vergleichsmischung R7 wurden 14 Tage bei 40°C gelagert und die Viskosität nach der Brookfield-Methode in einem RVT-Viskosimeter (23°C, 10 Upm, Spindel 5) bestimmt. Anschließend wurden wäßrige Haarshampooformulierungen durch Vermischen der 30 Einsatzstoffe bei 50°C zubereitet, die jeweils 2 g der Perlglanzkonzentrate R1 bis R7, 15 g Kokosfettalkohol + 2EO-sulfat-Natriumsalz, 3 g Dimethylpolysiloxan, 5 g Kokosalkylglucosid und 1,5 g eines Esterquats (Wasser ad 100 Gew.-%) enthielten. Die Feinteiligkeit der Perlglanzkristalle in den Haarshampoos wurde unter dem Mikroskop visuell auf einer Skala von 1 = sehr feine Kristalle bis 5 = grobe Kristalle beurteilt. Die Beurteilung des Perlglanzes erfolgte ebenfalls auf einer Skala von 1 = brillant bis 5 = stumpf; die Trübung wurde visuell 35 bestimmt und mit (+) = trüb oder (–) = trübungsfrei beurteilt. Die Zusammensetzungen und Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt alle Mengenangaben verstehen sich als Gew.-%.

Tabelle 1

## Zusammensetzung und Performance von Perlglanzkonzentraten

Zusammensetzung	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7
Weinsäuremonocetearylester	25	-	20	20	-	-	-
Citronensäuredikokosalkylester	-	25	-	-	-	-	-
Bernsteinsäuredicetearylester	-	-	-	-	25	-	-
Bernsteinsäuredistearylester	-	-	-	-	-	25	-
Ethylenglycoldistearat	-	-	5	5	-	-	25
Kokosalkohol+4EO	5	5	5	-	5	5	5
Kokosalkylglucosid	9	9	9	15	9	9	9
Kokosfettsäurebetain	5	5	5	4	5	5	5
Glycerin	5	5	5	5	5	5	5
Wasser	ad 100						
<b>Viskosität der Konzentrate [mPas]</b>							
- nach 1 d, 40°C	8.000	8.000	5.400	8.000	8.000	8.000	9.500
- nach 14 d, 40°C	7.500	7.400	5.000	7.800	7.800	7.700	7.200
<b>Perlglanz in der Formulierung</b>							
- Brillanz	1,5	1,5	1,0	1,5	1,5	1,5	2,0
- Feinteiligkeit	1,5	1,5	1,5	2,0	1,5	1,0	3,0
- Trübung	-	-	-	-	-	-	+

## Patentansprüche

1. Wäßrige Perlglanzkonzentrate, enthaltend — bezogen auf den nicht-wäßrigen Anteil —
  - (a) 1 bis 99,9 Gew.-% Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierten Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,
  - (b) 0,1 bis 90 Gew.-% anionische, nichtionische, kationische, ampholytische und/oder zwitterionische Emulgatoren sowie
  - (c) 0 bis 40 Gew.-% Polyole,
 mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben zu 100 Gew.-% ergänzen.
2. Perlglanzkonzentrate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (a) Ester der Weinsäure, Äpfelsäure, Citronensäure und/oder Bernsteinsäure enthalten.
3. Perlglanzkonzentrate nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (a) Ester von Fettalkoholen mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen enthalten.
4. Perlglanzkonzentrate nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (b) Emulgatoren enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von:
  - (b1) Anlagerungsprodukten von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/ oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe;
  - (b2) C<sub>12/18</sub>-Fettsäuremono- und -diestern von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;
  - (b3) Glycerinmono- und -diestern und Sorbitanmono- und -diestern von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;
  - (b4) Alkylmono- und -oligoglycosiden mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und deren ethoxylierten Analoga;
  - (b5) Anlagerungsprodukten von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
  - (b6) Polyolestern;
  - (b7) Anlagerungsprodukten von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;



(b8) Partialestern auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C<sub>12/22</sub>-Fettsäuren, Ricin Säure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkoholen sowie Polyglucosiden;

(b9) Trialkylphosphaten;

(b10) Wollwachsalkoholen;

(b11) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymeren bzw. entsprechenden Derivaten;

(b12) Mischestern aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkoholen;

(b13) Polyalkylenglycolen.

5. Perlglanzkonzentrate nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (b) Emulgatoren vom Typ der zwitterionischen Tenside und/oder Esterquats enthalten.

6. Perlglanzkonzentrate nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (c) 0,1 bis 40 Gew.-% Glycerin, 1,2-Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol und/oder Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht im Bereich von 100 bis 1.000 Dalton enthalten.

7. Verfahren zur Herstellung zur Herstellung von Perlglanzkonzentraten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung aus den Komponenten (a), (b) und (c) herstellt, auf eine Temperatur erwärmt, die 1 bis 30°C oberhalb des Schmelzpunktes der Mischung liegt, mit der erforderlichen Menge Wasser etwa der gleichen Temperatur mischt und anschließend auf Raumtemperatur abkühlt.

8. Verfahren zur Herstellung getrübter und perlglänzender flüssiger, wäßriger Zubereitungen wasserlöslicher grenzflächenaktiver Stoffe, bei dem man den klaren wäßrigen Zubereitungen bei 0 bis 40°C Perlglanzkonzentrate nach den Ansprüchen 1 bis 7 in einer Menge von 0,5 bis 40 Gew.-% der Zubereitung zusetzt und unter Rühren darin verteilt.

9. Verwendung von Estern von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxyfunktionalisierten Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen als Perlglanzwachse zur Herstellung von oberflächenaktiven Zubereitungen.